

XP-002294718

AN - 1976-91354X [49]

CPY - CHUO-N

DC - M14 M28

FS - CPI

IC - C23F1/00 ; C25C1/12

MC - M14-A M25-E M25-G08 M28-A

PA - (CHUO-N) CHUO KK

PN - JP51119632 A 19761020 DW197649 000pp

PR - JP19750044861 19750415

XIC - C23F-001/00 ; C25C-001/12

AB - J51119632 Treatment of a copper etching liquid where cuprous chloride in a copper etching liquid after etching the copper with cupric chloride in the copper etching liquid is electrolysed to reform the cupric chloride on the anode and the metal copper is recovered on the cathode, is characterised in that, the anode chamber and cathode chamber are separated from each other by a diaphragm; the electrolyte is circulated so that it is blown up to near the liquid interface of anode; a receiver is provided in the bottom of the cathode chamber to collect the metal copper, and the collected metal copper is made to be in the potential identical with that of the cathode. Cl₂ is not effected even when current density of the anode is raised and potential of the anode rises, and also dissolving of the metal copper is prevented to increase current efficiency.

IW - ELECTROLYTIC COPPER ETCH LIQUID CONTAIN CUPROUS CHLORIDE RECOVER
COPPER REGENERATE LIQUID CHLORINE GENERATE

IKW - ELECTROLYTIC COPPER ETCH LIQUID CONTAIN CUPROUS CHLORIDE RECOVER
COPPER REGENERATE LIQUID CHLORINE GENERATE

NC - 001

OPD - 1975-04-15

ORD - 1976-10-20

PAW - (CHUO-N) CHUO KK

TI - Electrolysis of copper etching liquid contg. cuprous chloride - to
recover copper and regenerate liquid, without chlorine generation

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(2,000)

特 許 局

昭和50年4月15日

特許庁長官 齋藤英雄殿

1 発明の名称

エッチング液処理方法

2 発明者

住所 群馬県藤岡市小林448

氏名 小林 茂夫 (ほか1名)

3 特許出願人

住所 東京都千代田区富士見2の7の16

名称 株式会社 テニウオー

代表者 林 敏郎

4 代理人

住所 東京都板橋区板橋4丁目8番9号 〒178

氏名 弁護士(6984) 伊藤

(電話 961)

50 044861

明 細 書

1 発明の名称

エッチング液処理方法

2 特許請求の範囲

銅を塩化第二銅でエッチングして生成する塩化第一銅を電解し、陽極にて塩化第二銅を再生させ、陰極にて金属銅を回収する方法において、陽極室と陰極室を隔膜で分離し、電解液を陽極の液界面附近に吹付ける如く循環させ、陰極室の底部に金属銅を捕集する受器を設け且捕集された金属銅は陰極と同電位ならしめることを特徴とするエッチング液処理方法

3 発明の詳細な説明

本発明は銅のエッチング液処理方法に関し、さらに詳しくはエッチング液を電解して金属銅を回収すると共に、エッチング液を再生してエッチング液循環使用する方法に関するものである。

銅を塩化第二銅でエッチングすることは印刷回路、エレクトロニクス、写真板、金属表面加工等に広く応用されている。銅を塩化第二銅で

①特開昭 51-119632

④公開日 昭51.(1976)10.20

②特願昭 50-44861

②出願日 昭50.(1975)4.15

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6616 K2

6554 K2

⑤日本分類

12 A61

10 C123

⑤ Int.Cl²

C23F 1/00

C25C 1/12

エッチングする場合、エッチングの進行に伴い塩化第一銅の濃度が増加し、その増加につれてエッチングの能力は急激に低下する。従つて生成した塩化第一銅を塩化第二銅に再生してやれば、再びエッチング液として使用できることになるので、従来より再生法が種々提案されて来た。例えば塩化第一銅溶液を塩素ガスや過酸化水素などの酸化剤で塩化第二銅に酸化する方法は液中の銅量が増加し、適当な濃度とする為に液量が増加し、廃液処理が問題となる欠点がある。一方電解法では陰極で金属銅を回収すれば液量増加の問題はないが、陽極の電流密度をあげると陽極の電位が上昇して、塩素ガスを発生する欠点がある。従つて電流密度を小にする必要があり、この為陽極面積を大きくせねばならず、電解槽の大型化による設備費増大という欠点を生じる。

又塩素ガスの発生を抑える為、塩化第一銅の比較的多い状態で電解すれば、塩素は塩化第一銅の塩化第二銅への変換に費やされて系外への

発生はなくなるが、かかる塩化第一銅の比較的多いエッチング液即ち塩化第二銅の比較的多くないエッチング液ではエッチング能力は低いので好ましくない。

本発明者らは塩化第二銅の濃度の高いエッチング液を高陽極電流密度で電解し、且塩素ガスの発生を極力抑える条件について種々検討した結果、電解液を底部より抜いて電解槽に戻す、電解液の循環を行い、且電解液に戻す際陽極の液界面附近にシャワー状に吹きつけることにより、塩素ガスとの接触吸収効果があり、意外にも塩素ガス発生電位以上にあげても塩素ガスの発生が認められないことを見出した。更に陽極室と陰極室とを隔膜で分離し、陰極室の底部に金属銅の捕集受器を設け、捕集された金属銅が陰極と同電位に保たれることによつて銅の溶解がなくなり電流効率が上がることを判明し、本発明に到達したものである。電解液を攪拌すれば電流効率が上がることは知られているが、本発明の電解液の循環吹きつけは単に電解液の

特開昭51-119632(2)
攪拌のみならず、塩素ガスの発生を抑えることは全く意外の事実であり、これによつて陽極電流密度を大にすることが可能となり、従つて陽極面積を著しく小にし得た。本発明の陽極はグラファイトカーボンの丸棒を使用することができ、丸棒のため液の循環による攪拌効果が一段と上昇した。又陽極面積は陰極面積とほぼ等しい位に減少でき、従つて電解槽の小型化が可能となつた。本発明の電解液の循環吹きつけは本発明の目的を達成することのできるものならばどの様に行つてもよいが、最も簡單で効果的には第1～2図の如く陽極の陰極側にシャワーノズルを設け、電解液をシャワー状に陽極の液界面附近に吹きつけるのが好ましい。陽極が陰極を中へはさんで二列にあればその両列共シャワーノズルを設けてもよいが、一列のみでも充分本発明の目的を達することができ、この場合シャワーノズルはエッチング液が電解槽（陽極室）に入る口から遠い方の陽極に設けることが望ましい。

陰極においては金属銅が析出するが、時間の経過と共に針状に成長するので、一部は陰極より剥落することがある。剥落すれば塩化第二銅のため再び溶解し塩化第一銅となり、これが電解されて塩素と銅になつて際限がない。これでは銅の回収率は落ち、電流効率も低下する。本発明においては陰極室の底部に剥落した銅の受器を設けて捕集し、捕集した銅と陰極を短絡して同電位にしておけば、剥落した銅は恰も陰極に析出しているのと同様に保たれ、溶解することとはなくなり、電流効率は上昇する。受器はいかなる材質、形状のものでもよいが、合成樹脂、合成繊維等電解液に侵されないものが望ましく、又第2図の如く陰極の下端部全体或は一部が受器と接続しており、運転休止時、陰極を引上げる際受器も同時に引上げられる様になつてゐる方が金属銅の回収にも好都合である。

本発明はエッチング廃液の塩化第一銅が電解されて陰極で金属銅が回収され、陽極で塩化第二銅に再生されて再びエッチング液となつてエ

ッチング槽に導かれ、再び電解槽に戻る連続式エッチング、再生及び銅回収方法において、高濃度塩化第二銅による高効率のエッチング、高陽極電流密度の電解による効率のよい再生、塩素ガスの発生のない安全操業、陰極室における改良に基づく銅の容易な回収等多くの利点を有する。

実際の連続的運転について第3図により説明すれば、エッチング槽8を出たエッチング廃液は電解槽の陰極室2と陽極室4の2ヶ所より入る。電解液は電解槽の底部6より出てポンプ7によりシャワーノズル5より陽極に吹きつける。陽極室及び陰極室より出た電解液は循環槽9に一旦たくわえられてポンプ10によりエッチング液としてエッチング槽に入る。

本発明の連続的エッチング工程において、電位還元電位を検知し、整流器の電位を自動制御することにより、エッチング液の塩化第二銅濃度を一定範囲に保つことができ、従つてオーバーエッチングも、エッチング不足もない一定の

エッチングが可能となり、安定な操業、工数の削減もできた。

次に実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例 1

陽極室 2 2 ℓ、陰極室 8 ℓ の電解槽を使用し、陽極に 2 4 0 グラファイトカーボン、陰極に銅板を用い、隔膜として合成繊維製布を用いた。又銅の捕集受器としてポリ塩化ビニル製枠を有する合成繊維製布を、陽極のシャワーノズルを第 1 ～ 2 図の如く設備した。

上記電解槽とエッチング槽を連結し、連続的にエッチング—再生—エッチングを行い、エッチング液の再生及び銅の回収を行つた。本実施例の御定点を電解槽入口（初濃度）、電解槽出口（再生後）の 2 点とした。（以下の実施例も同じ）電流 8 6 A、8 0 0 分通電し、以下の結果を得た。

第一銅イオン	第二銅イオン	電析量
初濃度 4.4 g/ℓ (0.089 ml/ℓ)	1.67 g/ℓ (2.62 ml/ℓ)	
再生後 8.0 g/ℓ (0.047 ml/ℓ)	1.70 g/ℓ (2.67 ml/ℓ)	815 g

の塩素ガスが発生し運転困難となつたので 1 0 分後元の状態に戻した。

比較例

実施例 1 の実験において剥落銅の捕集用受器を装着せず、剥落するがままにして実施例 1 と同条件で電解した。その結果、銅の析出量は 2 8 8 g であり、電流効率は 6 5 % に低下した。従つて本発明の如き受器の装着及び陰極と同電位にする必要が認められた。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明を実施するための電解槽の平面図を示し、第 2 図は断面図を示す。第 3 図は本発明を実施する電解槽とエッチング槽の関係を示す工程図である。

- | | |
|-----------------|----------------|
| 1 陽 極 | 2 陰 極 室 |
| 3 陽 極 | 4 陽 極 室 |
| 5 シャワーノズル | 6 循環液出口 |
| 7 ポンプ | 8 エッチング槽 |
| 9 循環槽 | 10 ポンプ |
| 11 隔 膜 | 12 受 器 |

通電量 12.4 F

電流効率 80 %

本実施例の陽極面積比は 1.4、陽極電流密度は 5.6 A/dm² であり、塩素ガスの発生は認められなかつた。尚、陰極室に装着した析出剥落銅の受器の底部に陰極の下端を接触させ、剥落銅に陰極と同電位の電流を与えた。

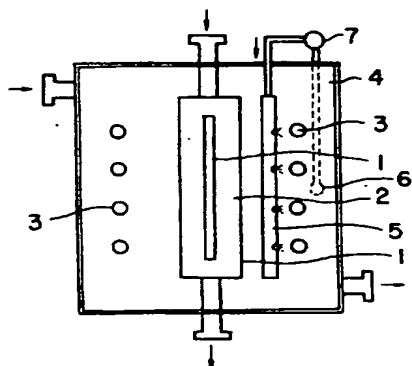
実施例 2

実施例 1 と同じ装置を用い、1 0 0 A、2 7 0 分通電して次の結果を得た。

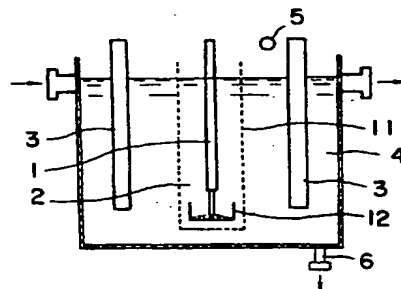
第一銅イオン	第二銅イオン	電析量
初濃度 2.5 g/ℓ (0.039 ml/ℓ)	1.76 g/ℓ (2.77 ml/ℓ)	
再生後 0.46 g/ℓ (0.007 ml/ℓ)	1.75 g/ℓ (2.75 ml/ℓ)	432 g
通電量 16.8 F		
電流効率 81 %		

この場合陽極電流密度は 6.9 A/dm² であり、陽極に電解液をシャワーノズルで吹きつけることにより塩素ガスの発生を認められなかつたが、この後シャワーを停止し、電解液の循環のみにした所、陽極の界面より細い気泡となつて多量

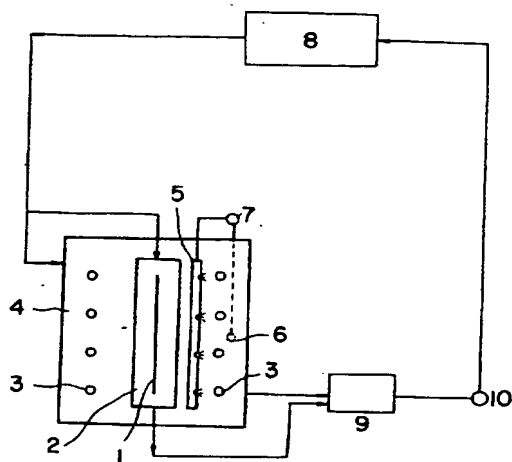
第 1 図



第 2 図



第 3 図



特開 昭51-119632(4)

5 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 願 書 副 本	1 通
(4) 委 任 状	1 通

6 前記以外の発明者

住所 千葉県柏市豊四季台 1 丁目 1 番 6-207
氏名 青 木 信

BEST AVAILABLE COPY